

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕН-ГЛИНА¹

© 2003 г. В. Г. Куличихин*, Л. А. Цамалашвили*, Е. П. Плотникова*,
А. А. Баараников*, М. Л. Кербер**, Н. Fischer***

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

*** Институт прикладной физики инновационных материалов
De Wielen 6, 5612 AV Eindhoven, The Netherlands

Поступила в редакцию 09.12.2002 г.
Принята в печать 11.02.2003 г.

Методами установившегося и осциллирующего малоамплитудного сдвига исследовали реологические свойства жидких смесей парафинового масла (модельная матрица) и полипропилена с глиной, модифицированной различными реагентами. Такие системы являются предшественниками нанокомпозитов. Модификация поверхности микрочастиц состояла в их обработке либо диоктадецилдиметиламмоний хлоридом, либо различными блок-сополимерами, либо смесью указанных веществ. Типичное реологическое поведение систем полипропилен–глина при сдвиговом течении состоит в повышении вязкости (и динамических модулей) при низких скоростях сдвига (частотах) с появлением предела текучести. При высоких скоростях вязкость с ростом степени наполнения снижается. Исключением являются системы, содержащие глину с иммобилизованным блок-сополимером этиленоксида с этиленом: вязкость этих систем снижается с увеличением степени наполнения во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига. Предложенное объяснение экспериментальных фактов основано на положении, что неполярные блоки сополимеров–модификаторов, иммобилизованных на поверхности частиц, частично совмещаясь с макромолекулами полипропилена, структурируют систему и придают ей вязкопластическое поведение. Прочность связи блок-сополимеров с поверхностью наночастиц и полипропиленом определяется природой блок-сополимера и зависит от интенсивности деформирования.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокомпозиты на основе различных видов слоистых силикатов, в частности натуральной или синтетической глины, и полимерной матрицы представляют огромный интерес как с научной точки зрения, так и с позиций их потенциального применения в различных областях современной техники [1, 2].

Прикладной интерес объясняется значительным улучшением ряда механических, термичес-

ких, барьерных свойств [3–7] крупнотоннажных полимеров при добавлении к ним силикатных частиц в условиях их разделения в полимерной матрице на элементарные пластинки толщиной ~1 нм. Эффект усиления или модификации достигается при низких степенях наполнения, т.е. при незначительном увеличении плотности системы в целом. Возможность получения наполненных полимерных материалов с повышенными модулем упругости, ударной прочностью, термостойкостью при сохранении относительной прозрачности и снижении горючести и проницаемости по отношению к газам и жидкостям делает полимер-силикатные нанокомпозиты весьма привлекательными в производстве широкого ряда продуктов: от упаковочных материалов до конструкционных изделий.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа “Наноматериалы и супрамолекулярные системы”), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32111), фонда INTAS (грант 00-00278) и NWO (грант 047-009-023).

E-mail: klch@ips.ac.ru (Куличихин Валерий Григорьевич).

Различная степень взаимодействия силикатных частиц с полимерной матрицей приводит к формированию структуры разного типа. В соответствии с этим различают несовместимые системы, когда макромолекулы не проникают в межслоевые пространства глины; интеркаляционные системы, когда макромолекулы способны накапливаться в кристаллической структуре глины, измения присущие ей межплоскостные расстояния; эксфолиационные нанокомпозиты, в которых кристаллическая структура глины практически разрушается, если количество накапленных в межплоскостных пространствах макромолекул велико. В случае интеркаляции полимерные цепи, проникшие в межпакетные слои глины, находятся в пространственно стесненных условиях; это приводит к неестественным молекулярным конформациям в расплаве и возможности формирования нетрадиционных кристаллических структур при охлаждении наполненного расплава.

На сегодняшний день существуют различные методы приготовления нанокомпозитов [8], из которых можно выделить два основных: механическое смешение в расплавах или растворах и полимеризация *in situ*, когда катализатор иммобилизован на поверхности наночастиц. Список полимеров, способных проникать в межслоевые пространства в результате интенсивного смешения, достаточно ограничен [9, 10]. Что касается полимеризации в присутствии наночастиц глины, то в данном случае гораздо чаще наблюдаются эффекты интеркаляции и эксфолиации [11, 12]. Это понятно, поскольку малые молекулы мономеров легче проникают в межслоевые пространства, а последующая полимеризация с образованием макромолекул существенно искажает или полностью разрушает кристаллическую структуру глины.

В случае смешения основной проблемой является подготовка структуры глины к возможности последующего внедрения в межплоскостные пространства макромолекул полимера-матрицы и обеспечение сродства полимера, имеющего органическую природу, и неорганического наполнителя. Основным путем решения этой проблемы является модификация структуры глины [13]. Стандартная модификация слоевых силикатов, например Na-монтмориллонита, солями четвертичных аммониевых оснований (наиболее популярен для этой цели диоктадецилдиметиламмо-

ний хлорид или бромид (ДОДА)) часто не дает желаемого результата в плане обеспечения оптимального межмолекулярного взаимодействия в системе неполярный полимер–глина и, следовательно, эффекта интеркаляции. Поэтому было предложено вместо или в дополнение к ДОДА использовать дублок-сополимеры, один из блоков которых (гидрофильный) иммобилизуется на поверхности глины, а другой (гидрофобный) обладает повышенным сродством к полимеру-матрице.

Сказанное в полной мере относится к попыткам модификации наночастицами глины одного из наиболее распространенных полиолефинов – полипропилена (ПП). Упомянутая выше модификация поверхности глины ДОДА или блок-сополимерами для ее совмещения с ПП выглядит простой и весьма привлекательной. Выбранный модификатор одновременно должен иметь достаточное количество полярных групп для связывания с поверхностью глины и достаточно длинную алифатическую часть для совмещения с ПП [14].

Априори длинные углеводородные радикалы ДОДА могут взаимодействовать с ПП. Можно надеяться, что такая модификация обеспечит достаточную совместимость глины с неполярным полимером и будет стимулировать его проникновение в межкристаллитные пространства глины. Однако дублок-сополимерные модификаторы рассматриваются как более перспективные в плане достижения равномерного распределения частиц глины в объеме и совместимости с ПП. Немаловажной является проблема сохранения связности системы и отсутствия концентрации напряжений вокруг частиц при охлаждении предшественников нанокомпозитов из расплава. Можно надеяться, что в условиях хотя бы частичной совместимости модификатора с полимерной матрицей и образовании межфазного слоя разница в коэффициентах термической усадки компонентов будет не столь критичной с точки зрения возникновения высоких внутренних напряжений и микротрещин на границе раздела твердых частиц дисперсной фазы с полимерной матрицей.

С позиций переработки таких материалов важную роль играют особенности их течения [15–18]. Реологические свойства наполненных полимеров определяются химической природой полимера и наполнителя, взаимодействием между компонентами, а также возможностью образования при оп-

Модификаторы глины и композиции, используемые в различных сериях экспериментов

Серия, №	Модификатор	Массовое отношение ПП : блок-сополимер : ДОДА
1	ПЭО-ПЭ + ДОДА	1 : 1 : 0.54
2	ПЭО-ПЭ	1 : 1
3	ПЭО-ПЭИБ + ДОДА	1 : 0.4 : 0.54
4	ПЭО-ПЭИБ	1 : 0.4

ределенных степенях наполнения достаточно прочной пространственной структуры частицами твердой фазы. Как правило, при высоких скоростях и напряжениях сдвига, когда пространственная структура наполнителя разрушена, деформационное поведение наполненных полимеров определяется реологическими свойствами матрицы [19]. В области низких значений напряжений и скоростей сдвига важная роль в особенностях реологического отклика принадлежит структурному каркасу дисперсной фазы, обуславливающему появление предела текучести системы.

Для наполнителей с анизодиаметричными частицами, каковыми являются слоистые силикаты, нельзя исключать также эффект ориентации в потоке, который может существенно влиять на вязкоупругие свойства жидких композиций.

Основная задача настоящей работы – комплексное исследование реологических свойств расплавов предшественников нанокомпозитов на основе ПП при различных способах модификации наночастиц глины. В рамках решения этой задачи важное место занимает попытка косвенной оценки прочности контакта различных модификаторов с глиной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили четыре типа предшественников нанокомпозитов на основе изотактического ПП и неорганической глины – монтмориллонита, поверхность которой обработана различными модификаторами: ДОДА, диблок-сополимерами полиэтиленоксид–полиэтилен (ПЭО-ПЭ), полиэтиленоксид–сополи(этилен–изобутилен) (ПЭО-ПЭИБ) и комбинациями ДОДА с указанными блок-сополимерами. Всего были исследованы четыре типа композиций ПП–модификатор–глина, состав которых приведен в таблице.

Исходные высококонцентрированные смеси, содержащие 25 мас. % глины, обработанной одним из указанных в таблице модификаторов, были приготовлены на двухчертвячном экструдере фирмы DSM. Разбавление исходных смесей расплавом ПП проводили на лабораторном смесителе роторно-плунжерного типа при 180°C в течение 1 мин при скорости вращения ротора ~400 об/мин. Таким образом, объектами исследования служили четыре серии предшественников нанокомпозитов с концентрацией каждого типа модифицированной глины 2.5, 5.0, 10.0 и 25.0 мас. % и варьируемым содержанием модификаторов.

В качестве модельной системы использовали приготовленные вручную дисперсии неорганической глины, модифицированной ДОДА, в парфиновом масле, тестированные при комнатной температуре.

Реологические измерения проводили в однородном сдвиговом поле на ротационном вискозиметре ПИРСП-2 [20] с рабочим узлом конус–плоскость в режиме постоянной скорости сдвига ($\dot{\gamma} = \text{const}$). Использовали конусы диаметром 10 мм и углами при вершине, варьируемыми от 30° до 2°. Прибор позволяет измерять эффективную вязкость в диапазоне $\dot{\gamma} = 10^{-3}\text{--}10^2 \text{ c}^{-1}$.

Динамические механические характеристики расплавов (модули накопления G' и потерь G'' в зависимости от частоты ω) определяли на том же реометре в режиме малоамплитудных гармонических колебаний. Линейность вязкоупругого поведения жидких нанокомпозитов контролировали по отсутствию зависимости модулей от амплитуды деформации при малых частотах деформирования. Амплитуду колебаний варьировали в диапазоне 7–100%, частоту – в интервале 0.4–20 c^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения особенностей реологических свойств наполненных полимеров удобно пользоваться анализом поведения модельных систем с маловязкой дисперсионной средой, представляющей собой ньютоновскую жидкость. Такого рода исследования, выполненные на консистентных смазках [21–23], выявили основные особенности их реологического поведения, в частности наличие предела текучести. Этот подход был впослед-

ствии перенесен на смеси полимеров с наполнителями [19]. При всей аналогии вязкостных свойств олигомерных и полимерных наполненных систем между ними существует важное отличие, состоящее в наличии или отсутствии вязкоупругости матрицы. Кроме того, при использовании маловязкой матрицы роль структурного каркаса наполнителя проявляется особенно ярко, что при высоких степенях наполнения может приводить к прекращению течения системы и ее скольжению относительно стенок измерительного узла.

На рис. 1 представлены зависимости вязкости от скорости сдвига для наполненных систем на олигомерной основе. Видно, что даже небольшое наполнение приводит к резкому увеличению вязкости системы и появлению резкой аномалии вязкости. Столь резкое снижение вязкости (до пяти десятичных порядков) в диапазоне скорости сдвига 5×10^{-3} – 10^2 с $^{-1}$ порождает сомнения в истинности измеряемых величин из-за возможного присутствия эффекта скольжения.

То же можно сказать относительно кривых течения, которые при любом содержании глины содержат участок вязкопластического поведения (рис. 2). Это свидетельствует либо о формировании частицами глины каркаса, который лавинообразно разрушается под влиянием деформирования, либо о наложении скольжения на процесс истинного течения. Одним из наиболее распространенных способов проверки эффекта скольжения является проведение опытов на рабочих узлах разной геометрии. Результаты экспериментов такого рода для 10%-ной смеси показаны на рис. 2 при использовании конусов с различными углами при вершине. Воспроизводимость характера кривых течения (формы и в большой степени абсолютных величин напряжения сдвига) позволяет полагать, что в данном случае действительно существует ярко выраженный предел текучести, по преодолению которого (до максимума) имеет место течение композиции с разрушенным каркасом.

Для смеси, содержащей 15% наполнителя, при определенной скорости сдвига наблюдается резкое падение вязкости (рис. 1), что может быть связано со скольжением или нарушением сплошности образца. Об этом свидетельствует и тот факт, что зависимость вязкости от скорости сдвига для 20%-ной смеси лежит несколько ниже соответствующей зависимости для 15%-ной смеси.

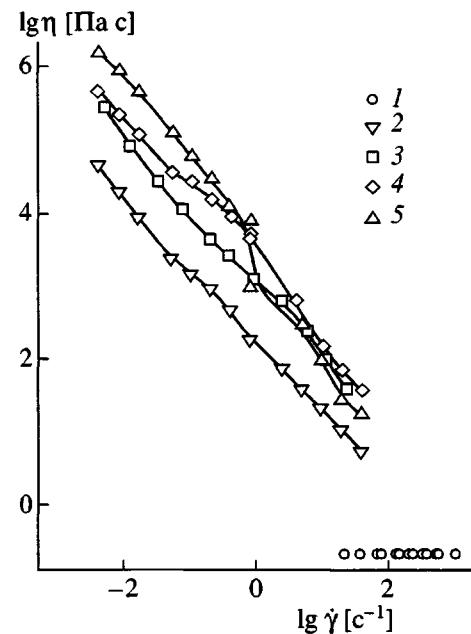


Рис. 1. Зависимость вязкости от напряжения сдвига гибридной системы парафиновое масло–глина. Содержание глины 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 мас. % (5).

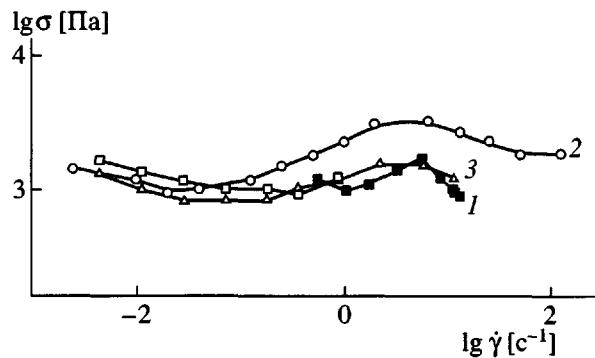


Рис. 2. Влияние геометрии конуса измерительного узла на кривые течения системы парафиновое масло–глина. Содержание глины 10 мас. %. Угол между образующей конуса и плоскостью 30° (1), 45° (2), 2° (3).

По всей вероятности, истинное течение дисперсных систем с олигомерной матрицей возможно до концентрации глины ~10% и в области скоростей сдвига <1 с $^{-1}$.

На рис. 3 приведены кривые течения расплавов изотактического ПП с различным содержанием наполнителя (серия 1). Все смеси, а также исходный ПП ведут себя как неильтоновские жидкости, причем степень аномалии вязкости возрастает с увеличением содержания глины и модификаторов. При содержании глины выше

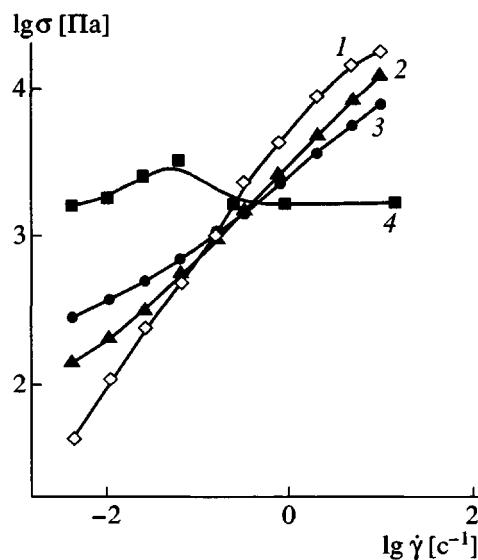


Рис. 3. Кривые течения композиций ПП-глина серии 1. Содержание глины 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 25 мас. % (4).

5% появляется предел текучести, значение которого растет с повышением содержания наполнителя.

Смесь, содержащая 25% глины, выделяется из общей картины ярко выраженным пределом текучести и формой кривой течения, аналогичной наблюдаемой для смесей с парафиновым маслом. Такое подобие реологического поведения систем с олигомерной и полимерной матрицей позволяет предположить, что в случае 25%-ной смеси ПП с глиной (серия 1), по крайней мере в области низких и средних скоростей сдвига, имеет место не скольжение, а переход через предел текучести с последующим течением. При $\dot{\gamma} > \sim 0.1 \text{ с}^{-1}$ превалирует скольжение системы.

Реологическое поведение наполненных систем серии 1 при низких и высоких скоростях сдвига существенно различно. Это проявляется в пересечении кривых течения разных композиций при $\lg \dot{\gamma} \sim -0.5$ и $\lg \sigma \sim 3.1$. Вязкость ПП до точки пересечения минимальна по сравнению с вязкостью наполненных систем, что довольноично. После точки пересечения вязкость полимера-матрицы становится максимальной и практически закономерно снижается с повышением степени наполнения. В этом проявляется существенное отличие реологического поведения наполненных композиций на основе олигомерной и полимер-

ной матриц, ибо для смесей глины с парафиновым маслом эффект пересечения кривых течения не наблюдается, и вязкость закономерно возрастает с увеличением содержания наполнителя при всех скоростях сдвига.

Таким образом, при низких скоростях сдвига реологическое поведение жидких предшественников нанокомпозитов серии 1 определяется присутствием в системе частиц глины, которые могут контактировать друг с другом, образуя элементы каркаса. При этом они обязательно контактируют с макромолекулами ПП через слой модификаторов. Не исключено, что взаимодействие ПП с ПЭ-блоком модификатора ПЭО-ПЭ способствует структурированию системы даже в отсутствие прямых контактов между частицами наполнителя.

При увеличении скорости сдвига структура разрушается, причем это может происходить с частичным отрывом блок-сополимера от поверхности глины и разбавлением им полимера-матрицы. Такой процесс носит обратимый характер, т.е. кривые течения наполненной системы, измеренные при повышении и понижении задаваемой скорости сдвига, практически совпадают. Возможно, именно в этом состоит различие в структурообразовании наполненных композиций на основе парафинового масла и ПП. Другими словами, в низкомолекулярной среде частицы глины образуют достаточно прочный каркас, не разрушающийся при высоких скоростях, тогда как в расплаве ПП структурирование может происходить по типу мицеллообразования, и в данном случае интенсивность деформирования может существенно влиять на прочность структурных элементов.

Следует заметить, что серии наполненных систем 3 и 4 ведут себя так же, как и обсужденная выше серия 1. Иное поведение наблюдается для систем серии 2. Для данной серии при любом содержании наполнителя вязкость наполненной системы ниже, чем вязкость расплава исходного ПП (рис. 4). Кроме того, даже для 25%-ной смеси не наблюдается (или не существует) предел текучести. С повышением содержания наполнителя до 10% вязкость при всех скоростях сдвига либо остается постоянной, либо даже снижается с сохранением практически одинакового наклона кривых течения и только при 25%-ном наполнении степень аномалии вязкости существенно возрастает.

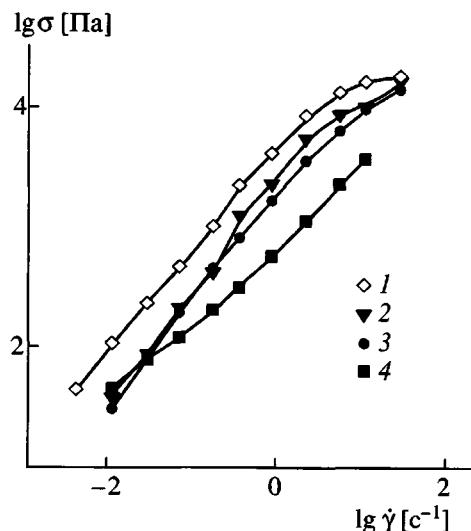


Рис. 4. Кривые течения композиций ПП-глина серии 2. Содержание глины 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 25 мас. % (4).

Если следовать высказанной выше гипотезе, то в данном случае можно предположить, что связь дублок-сополимера ПЭО-ПЭ с поверхностью глины в отсутствие ДОДА очень слабая (по крайней мере при 180°C). Уже при низких скоростях сдвига сополимер отрывается от частиц глины (или вытесняется ПП) и разбавляет полимерматрицу. Как уже говорилось в методической части, количество модифицирующего сополимера сопоставимо с содержанием глины, поэтому степень разбавления им матрицы пропорциональна концентрации глины.

Концентрационная зависимость напряжения сдвига (рис. 5) при низких и высоких скоростях сдвига отражает общую картину и позволяет наглядно увидеть разницу в поведении двух классов систем на основе ПП. Для серий 1, 3 и 4 при низких скоростях сдвига рост концентрации наполнителя приводит к увеличению напряжения сдвига, а следовательно, и вязкости, при высоких скоростях ситуация меняется на обратную. Для серии 2 во всей области скоростей сдвига напряжение падает с повышением содержания наполнителя, хотя при низких скоростях это происходит менее интенсивно, чем при высоких.

Характерно, что при одинаково высокой скорости реализуемое напряжение сдвига при всех концентрациях глины для серий 1 и 2 (рис. 5) совпадает, в то время как при низкой скорости сдвига напряжение закономерно растет с концентрацией

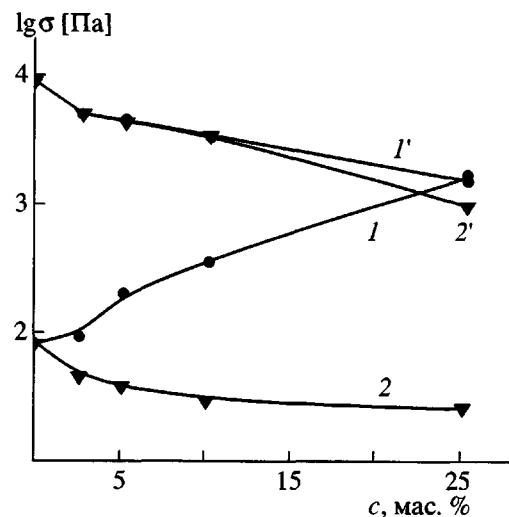


Рис. 5. Концентрационные зависимости напряжения сдвига ПП, наполненного глиной типа 1 (1, 1') и 2 (2, 2') при $\lg \dot{\gamma} = -1.94$ (1, 2) и 0.36 (1', 2').

глины для серии 1 остается примерно постоянным для серии 2. Своебразная вилка между кривыми 1 и 2 (рис. 5) отражает основное различие данных систем, а именно интенсивное структурирование систем серии 1 и отсутствие каких-либо признаков структурообразования в системах серии 2.

Реологические свойства, полученные в установившемся сдвиговом течении, интересно сопоставить с характером изменения вязкоупругих характеристик в колебательном (динамическом) режиме деформирования. Важнейшими данными для понимания сути вопроса являются амплитудные и частотные зависимости динамического модуля. Соответствующие зависимости модуля потерь (модуль упругости для простоты не показан на рисунке, хотя характер их частотных зависимостей такой же, как и для модуля потерь) для ПП и смесей серий 1 и 2, с содержанием глины 2.5, 5.0, 10.0 и 25 мас. % приведены на рис. 6.

В случае серии 1 (рис. 6А) для исходного полимера и композиции, содержащей 2.5% наполнителя, не наблюдается амплитудной зависимости модуля потерь. Начиная с 5%-ного наполнения, модуль становится зависящим от амплитуды деформации, и эта зависимость усиливается с наполнением.

Увеличение концентрации глины в полимере обусловливает снижение тангенса угла наклона

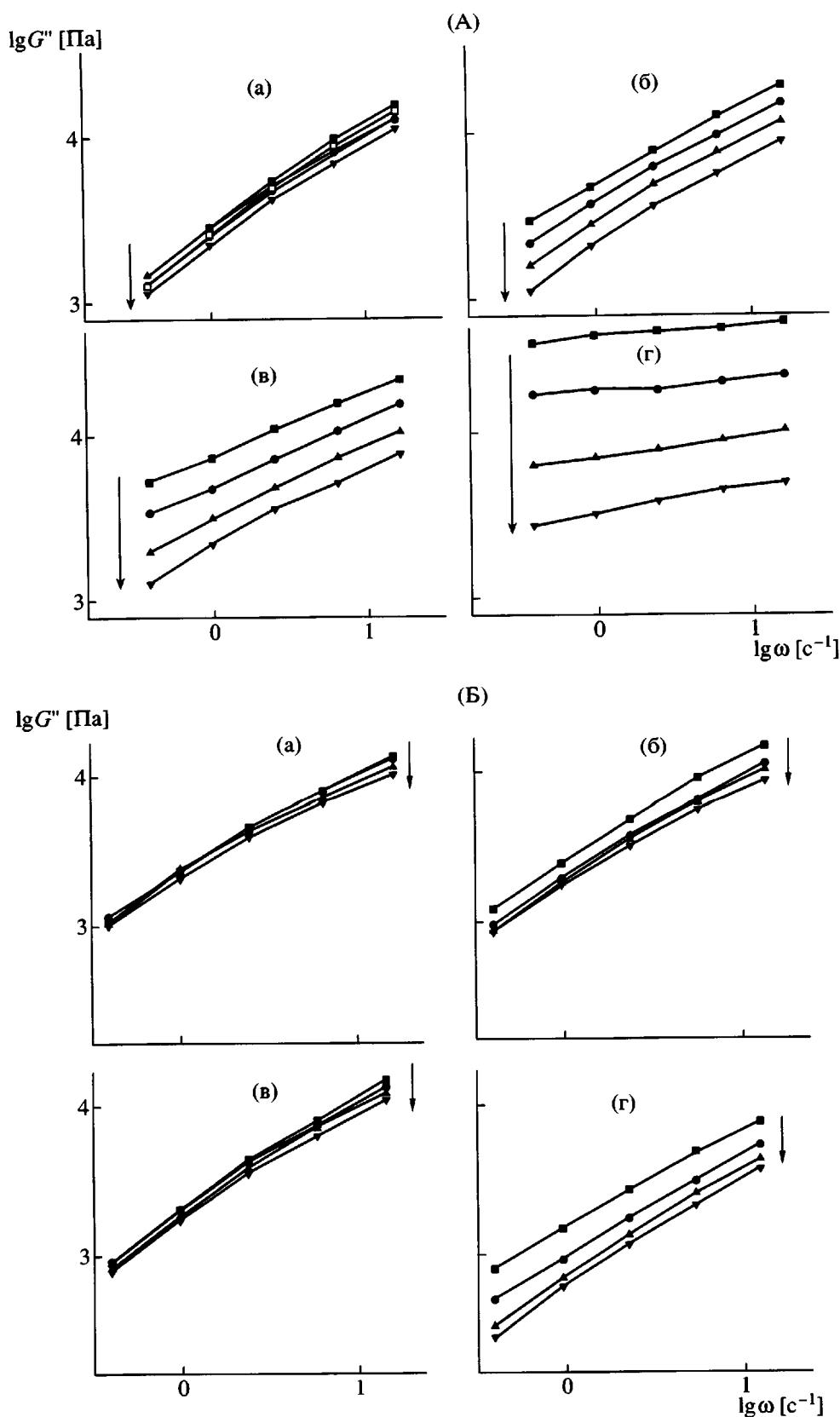


Рис. 6. Зависимость модуля потерь от частоты для серий 1 (А) и 2 (Б) при разных амплитудах колебаний. Содержание глины 0 и 2.5 (а), 5 (б), 10 (в), 25 мас. % (г). Стрелкой показано направление увеличения амплитуды. Пояснения в тексте.

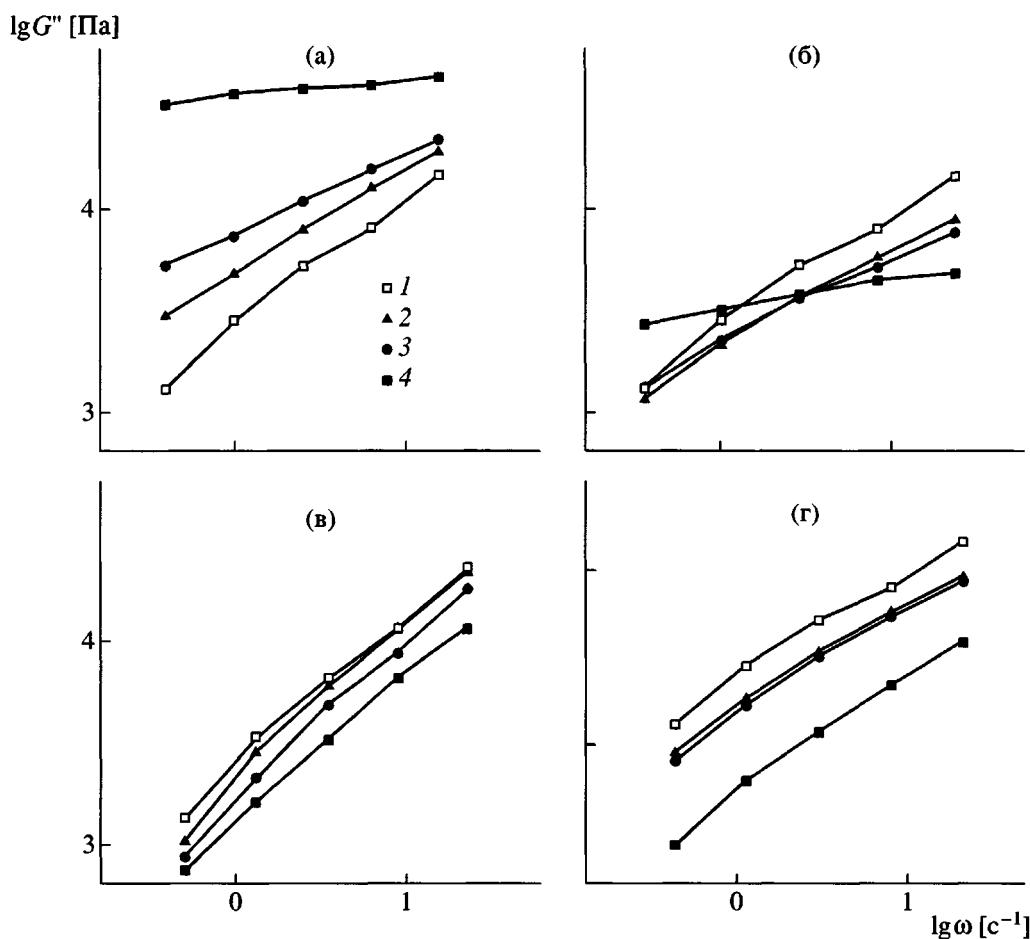


Рис. 7. Зависимость модуля потерь от частоты для композиций серий 1 (а, б) и 2 (в, г) при амплитуде колебаний 7 (а, в) и 105% (б, г). Содержание глины 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 25 мас. % (4).

частотных зависимостей модулей. Это подтверждает то обстоятельство, что система уже при 5%-ном наполнении переходит в нелинейную область вязкоупругости со всеми признаками вязкопластического поведения.

Для систем серии 2 (рис. 6Б) только при степени наполнения 25% появляются заметные амплитудные зависимости динамического модуля при полном отсутствии предела текучести даже для высоконаполненных смесей.

По-видимому, при увеличении амплитуды гармонических колебаний развивающая кинематическая ситуация становится подобной таковой при непрерывном деформировании. Экспериментальная проверка этого положения интересна с позиций общего понимания реологического поведения наполненных систем. На рис. 7 показаны частотные зависимости модуля потерь для смесей различных концентраций серий 1 и 2, измеренные при минимальной и максимальной амплитудах де-

формации. Из представленных данных видно, что для серии 1 (рис. 7а, 7б) при малых амплитудах положение частотных зависимостей G'' изменяется так же, как и кривых течения при малых скоростях сдвига, т.е. с наполнением возрастает абсолютная величина модуля и снижается наклон кривых. Повышение амплитуды приводит сначала к сближению зависимостей $\lg G''(\lg \omega)$, а при деформации, равной 105%, – к их пересечению. При этом в высокочастотной области, как и в области высоких скоростей сдвига (рис. 3), модуль и напряжение снижаются с увеличением степени наполнения. Для систем серии 2 кривые $\lg G''(\lg \omega)$, полученные при разных амплитудах, для наполненных смесей лежат ниже соответствующей кривой для ПП (рис. 7в, 7г). Аналогичный порядок зависимостей $\lg \sigma(\lg \dot{\gamma})$ имеет место для смесей этой серии при установленвшемся режиме течения (рис. 4).

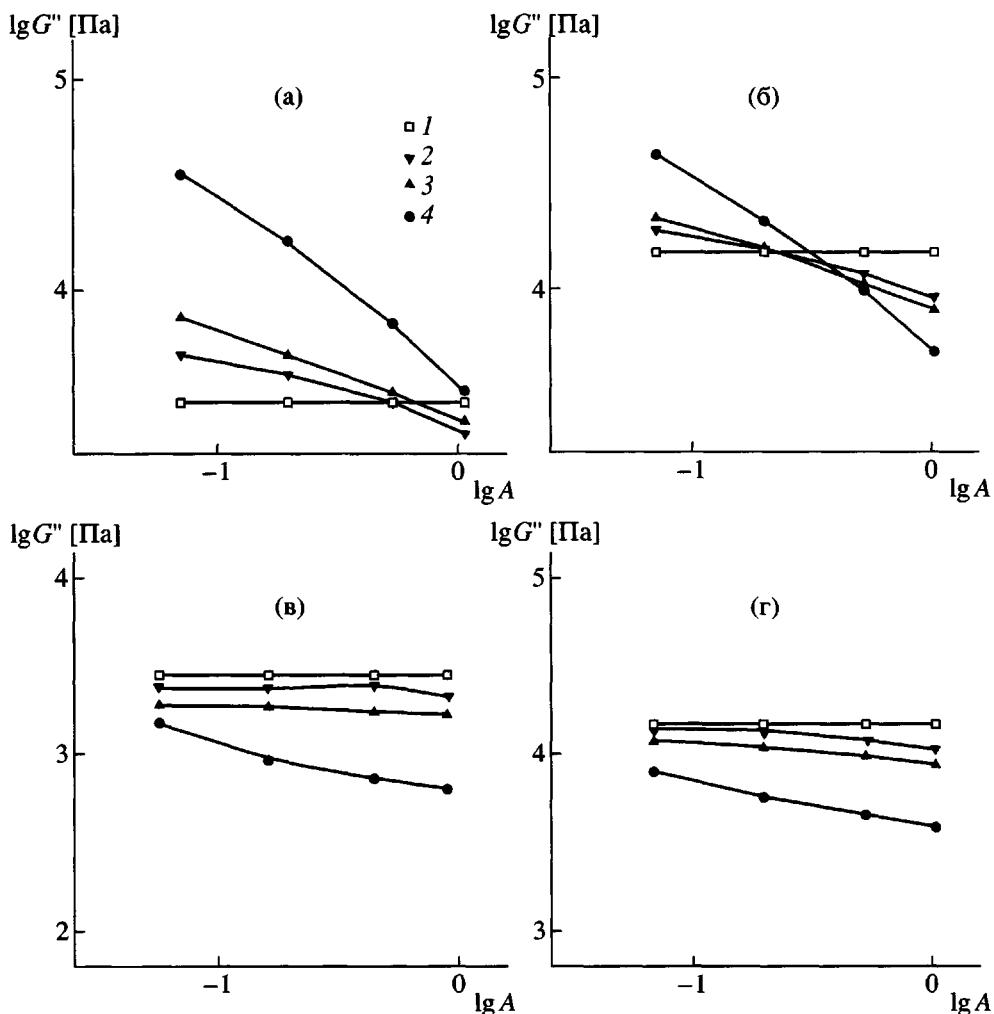


Рис. 8. Амплитудные зависимости модуля потерь для систем серий 1 (а, б) и 2 (в, г) при частоте 1 (а, в) и 25.8 с^{-1} (б, г). Содержание глины 0 (1), 5 (2), 10 (3), 25 мас. % (4).

Таким образом, налицо близкая аналогия эволюции кривых течения, полученных при непрерывном деформировании, и частотных зависимостей модулей упругости и потерь по мере увеличения содержания глины.

Сравнение зависимостей модуля потерь от амплитуды колебаний, приведенных для систем серий 1 и 2 на рис. 8а, 8б и 8в, 8г соответственно, дает возможность наглядно показать, что наполненные композиции серии 1 являются более нелинейными по сравнению с композициями серии 2. Это, очевидно, объясняется большей способностью частиц глины, модифицированной сочетанием ДОДА с блок-сополимером ПЭО-ПЭ, структурировать систему или структурироваться с образованием непрерывного каркаса, чем в случае модификации поверхности частиц только диблок-сополимером.

Для сравнения реологического поведения всех четырех серий исследованных композиций на рис. 9 приведены зависимости вязкости от скорости сдвига. Видно, что введение в ПП частиц глины серий 1, 3, 4 вызывает резкое возрастание вязкости и появление предела текучести при низких скоростях сдвига. Это связано с тем, что обработка глины соответствующими модификаторами (таблица) приводит к лучшему диспергированию наполнителя, что в свою очередь проявляется в увеличении удельной поверхности дисперсной фазы. В этих условиях неполярные блоки сополимера-модификатора могут интенсивно взаимодействовать с макромолекулами ПП, организуя их в окрестностях частиц глины. Высокой структурирующей способностью обладает блок-сополимер ПЭО-ПЭИБ в присутствии и отсутствие ДОДА, а также его аналог ПЭО-ПЭ (только в

присутствии ДОДА). При высоких скоростях сдвига контакт указанных модификаторов с поверхностью наночастиц глины может быть потерян и, как следствие, они разбавляют матрицу. Процессы структурирования–деструктурирования носят обратимый характер.

При добавлении в ПП только диллок-сополимера ПЭО–ПЭ он может быть сорван (удален) с поверхности частиц совместным воздействием температуры и, возможно, деформации. Модификатор попадает в расплав матрицы и, как маловязкий компонент, снижает вязкость системы в целом при всех скоростях сдвига.

На данный момент однозначно трудно сказать, что является причиной “выделения” маловязкого блок-сополимера в объем матрицы, и для обоснованного объяснения этого факта требуются дальнейшие исследования. Однако анализ полученных данных позволяет высказать три версии. Первая уже обсуждалась выше и связана с различным адсорбционным взаимодействием блок-сополимеров с поверхностью глины. Комбинации модификаторов ПЭО–ПЭ–ДОДА и ПЭО–ПЭИБ–ДОДА, как и индивидуальный диллок-сополимер ПЭО–ПЭИБ, достаточно прочно связаны с глиной, но при определенной интенсивности сдвигового воздействия в расплаве компоненты модификатора могут отрываться от поверхности частиц глины, разбавляя ПП. Диллок-сополимер ПЭО–ПЭ легко срывается с поверхности глины и распределяется в ПП, снижая его вязкость даже при малых скоростях сдвига.

Другой возможный механизм предполагает проникновение макромолекул ПП в межслоевые прослойки внутри глины с одновременным вытеснением маловязкого компонента в объем, т.е. в процессе деформирования наполненной системы при высоких температурах происходит замена интеркалированного в структуру глины блок-сополимера на ПП.

И, наконец, не рассматривались эффекты ориентации частиц глины в сдвиговом потоке. Снижение гидродинамического сопротивления системы ориентированных плоских частиц формально может приводить к снижению вязкости композиций, причем этот эффект должен усиливаться с повышением скорости сдвига.

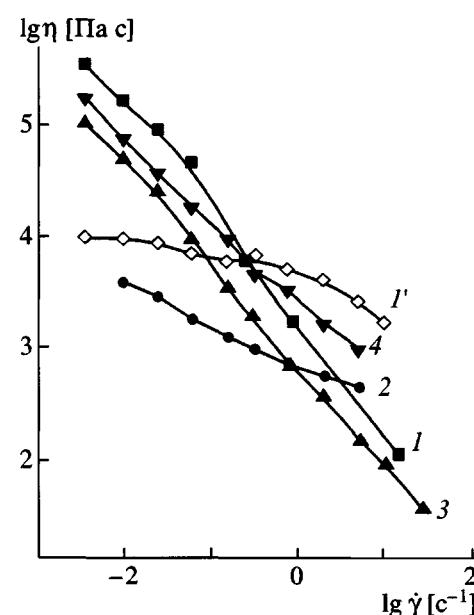


Рис. 9. Кривые течения исходного ПП (I') и композиций серий 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4) с содержанием наполнителя 25 мас. %.

Дальнейшие исследования структуры, реологических и механических свойств нанокомпозитов полимер–глина позволят выбрать из указанных выше причин истинную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E. // Adv. Polym. Sci. 1999. № 138. P. 107.
2. Krishnamoorti R., Vaia R.A., Giannelis E.P. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 8. P. 1728.
3. Agag T., Koga T., Takeichi T. // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3399.
4. Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. № 1. P. 87.
5. Wang Z., Pinnavaia T. // J. Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 3769.
6. Yano K., Usuki A., Okada A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. P. 2289.
7. Messersmith P.B., Giannelis E.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. P. 1047.
8. Ishida H., Campbell S., Blackwell J. // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 5. P. 1260.
9. Huang J., Zhu Z., Yin J., Qian X., Sun Y. // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 873.

10. Cho J.W., Paul D.R. // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 1083.
11. Srikrishna T., Moet A., Lando J.B. // Polym. Adv. Tech. 1998. № 9. P. 491.
12. Okamoto M., Morita S., Kim Y.H., Kotaka T., Tateyama H. // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 1201.
13. Komori Y., Kuroda K. // Polymer – Clay Nanocomposites / Ed. by Pinnavaia T.J., Beall G.W. Chichester: Wiley, 2000. Ch. 1. P. 3.
14. Kato M., Usuki A. // Polymer – Clay Nanocomposites / Ed. by Pinnavaia T.J., Beall G.W. Chichester: Wiley, 2000. Ch. 5. P. 97.
15. Ren J., Silva A.S., Krishnamoorti R. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3739.
16. Schmidt G., Nakatani A.I., Han C.C. // Rheol Acta. 2002. V. 41. № 1. P. 45.
17. Lim Y.T., Park O.Ok. // Rheol Acta. 2001. V. 40. № 2. P. 220.
18. Krishnamoorti R., Giannelis E.P. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 14. P. 4097.
19. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Plotnikova E.P., Sabai O.Yu., Nikolaeva N.E. // Intern. J. Polym. Mat. 1972. № 2. P. 1.
20. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Константинов А.А., Крашениников С.К., Кулапов А.К., Богомолов В.М., Шахрай А.А., Рогов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
21. Виноградов Г.В., Плотникова Е.П., Забутина М.П. // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 4. С. 634.
22. Павлов В.П., Виноградов Г.В. // Коллоид. журн. 1966. Т. 28. № 3. С. 424.
23. Федотова В.А., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. № 5. С. 644.

Rheological Properties of Liquid Precursors of Polypropylene–Clay Nanocomposites

V. G. Kulichikhin*, L. A. Tsamalashvili*, E. P. Plotnikova*,
A. A. Barannikov*, M. L. Kerber**, and H. Fischer***

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**Mendeleev University of Chemical Engineering,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

***Institute of Applied Physics of Innovative Materials,
De Wielen 6, 5612, AV Eindhoven, The Netherlands

Abstract—Using the methods of the steady-state and small-amplitude oscillatory shear, the rheological properties are studied for liquid mixtures of a paraffin oil (the model matrix) and a polypropylene melt with a clay modified with various agents. Such systems are precursors of nanocomposites. The modification of microparticle surfaces involves their treatment with either dioctadecylammonium chloride, various block copolymers, or a mixture of these substances. The typical rheological behavior of polypropylene–clay systems under shear flow consists in an increasing viscosity (and dynamic moduli) at low shear rates (frequencies), accompanied by the appearance of the yield point. At high shear rates, the viscosity decreases as the degree of filling increases. Exceptions are systems that contain the clay with the immobilized ethylene oxide–ethylene block copolymer: the viscosity of these systems decreases with increasing the degree of filling within the entire studied range of shear rates. The proposed explanation of the experimental facts is based on the assumption that apolar blocks of modifying copolymers immobilized on surface of particles, being partially compatible with polypropylene macromolecules, lead to structure formation of the system and make its behavior viscoplastic. The strength of bonding of the block copolymers with the surface of nanoparticles and polypropylene is determined by the nature of the block copolymer and depends on the intensity of deformation.